

**OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND METHOD FOR
POLYMERIZING OLEFIN**

Patent Number: JP9272713
Publication date: 1997-10-21
Inventor(s): SUGIMURA KENJI;; YOROZU KIYOTAKA;; SUZUKI YASUHIKO;; HAYASHI
TETSUO
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP9272713
Application
Number: JP19960084344 19960405
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F4/70; C08F10/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst which can give a spherical olefin polymer having excellent particle properties in high polymerization activity by prepolymerizing an olefin over a catalyst component comprising a specified transition metal compound and a specified promoter and supported by a microparticulate support.

SOLUTION: This catalyst is prepared by prepolymerizing an olefin over a catalyst component comprising a microparticulate support, a compound containing a group 8-10 transition metal in the periodic table and represented by formula I, at least one compound selected from among organoaluminumoxy compounds, alkylboric acid derivatives and Lewis acids and ionic compounds and optionally an organometallic compound. In formula I, M is a group 8-10 transition metal atom in the periodic table; X<1> and X<2> are each nitrogen or phosphorus; R<1> and R<2> are each hydrogen or a hydrocarbon group; m and n are each 1 or 2; R<3> is a group represented by formula II (R<6>, R<7> and R<61> to R<72> are each hydrogen or a hydrocarbon group); and R<4> and R<5> are each hydrogen, a hydrocarbon group or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272713

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/70 10/00	M F G		C 0 8 F 4/70 10/00	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平8-84344

(22) 出願日 平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 萬 清 隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 鈴木 靖彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 懸濁重合や気相重合に適用することができ、高い重合活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体を得られるオレフィン重合用触媒を提供する。

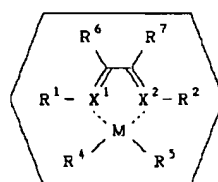
【解決手段】 (A) 微粒子状担体と、(B) 下記式で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2) アルキルボロン酸誘導体、(C-3) ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて(D) 有機金属化合物からなる触媒成分にオレフィンを予備重合させることにより形成されるオレフィン重合用触媒

【化1】



(Mは周期表第8～10族の遷移金属原子、X¹ および X² は窒素原子またはリン原子、R¹ および R² は水素原子または炭化水素基、R⁶ および R⁷ は水素原子または炭化水素基、R⁴ および R⁵ はハロゲン原子または炭化水素基)

(A) 遷移金属成分



M: Pd, Ni, Pt
X¹, X²: N, P
R¹, R²: H又は炭化水素基
R⁴, R⁵: ハロゲン又は炭化水素基
R⁶, R⁷: H又は炭化水素基

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物
アルキルボロン酸誘導体
ルイス酸またはイオン性化合物
から選ばれる少なくとも1種

有機金属化合物

(C) 第三成分

微粒子状担体

オレフィン

【特許請求の範囲】

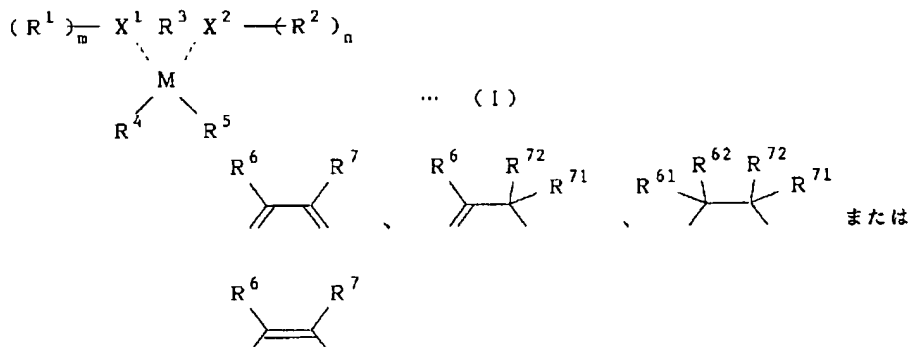
【請求項1】(A)微粒子状担体と、

(B)下記一般式(I)で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(C)(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて

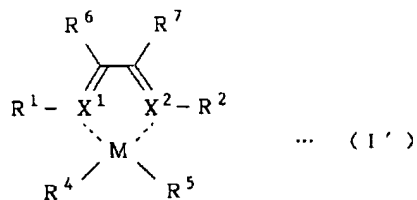
(D)有機金属化合物とからなる触媒成分にオレフィンを予備重合させてなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】

(ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。)を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 (または R^{61} 、 R^{62})および R^7 (または R^{71} 、 R^{72})は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】前記一般式(I)で表される遷移金属化合物が、下記一般式(I')で表される化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；

【化3】



(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 m および n は、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、 R^3 は、

【化2】

 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することができるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から α -オレフィン重合体たとえば

エチレン重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

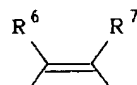
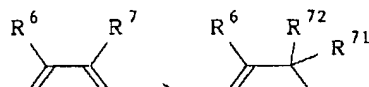
【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノオキサン）とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】そして最近新しいオレフィン重合触媒として、ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、アルミノキサン、イオン性化合物などの助触媒とからなるオレフィン重合用触媒が提案された（J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415）。

【0005】上記のようなニッケル化合物またはパラジウム化合物および助触媒とからなる触媒は、その大部分は反応系に可溶であり、ほとんどの場合製造プロセスが溶液重合系に限定され、分子量の高い重合体を製造しようとするとき重合体を含む溶液の粘度が著しく高くなって生産性が低下する不都合が生じたり、重合の後処理後に得られた重合体の嵩比重が小さく、粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造するのが困難であるという問題がある。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与えるオレフィン重合用触媒を提供するこ



【0012】（ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。）を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-\text{OR}^8$ 、 $-\text{SR}^9$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$ または $-\text{P}(\text{R}^{11})_2$ （ただし、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。）を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 （または R^{61} 、 R^{62} ）および R^7 （または R^{71} 、 R^{72} ）は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよ

とを目的としている。

【0007】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、
(A) 微粒子状担体と、

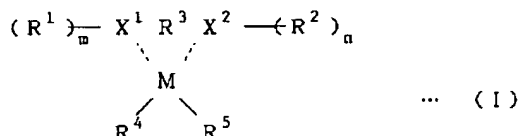
(B) 下記一般式（I）で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(C) (C-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2) アルキルボロン酸誘導体および (C-3) ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて

(D) 有機金属化合物とからなる触媒成分にオレフィンを予備重合させてなることを特徴としている。

【0009】

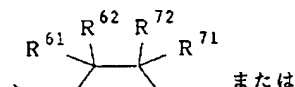
【化4】



【0010】（式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、 R^3 は、

【0011】

【化5】

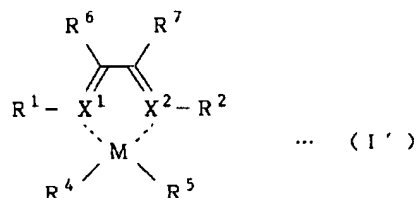


い。）

本発明では、前記一般式（I）で表される遷移金属化合物が、下記一般式（I'）で表される化合物であることが好ましい。

【0013】

【化6】



【0014】（式中、Mは、周期表第8～10族の遷移

金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。) を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与える。

【0015】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0017】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0018】本発明に係るオレフィン重合触媒は、

(A) 微粒子状担体と、

(B) 周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(C) (C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、必要に応じて

(D) 有機金属化合物とからなる触媒成分にオレフィンを予備重合させて形成されている。

【0019】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) 微粒子状担体

本発明で用いられる(A)微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、

BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0020】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0021】このような(A)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 cm^3/g$ の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ C$ で焼成して用いられる。

【0022】このような微粒子状担体(A)では、吸着水量が1.0重量%未満、好ましくは0.5重量%未満であることが望ましく、表面水酸基が1.0重量%以上、好ましくは1.5～4.0重量%、特に好ましくは2.0～3.5重量%であることが望ましい。

【0023】ここで、微粒子状担体(A)の吸着水量(重量%)および表面水酸基量(重量%)は下記のようにして求められる。

〔吸着水量〕 $200^\circ C$ の温度で、常圧、窒素流通下で4時間乾燥させたときの重量減を求め、乾燥前の担体重量に対する百分率として示す。

〔表面水酸基量〕 $200^\circ C$ の温度で、常圧、窒素流通下で4時間乾燥して得られた担体の重量を $X(g)$ とし、さらに該担体を $1000^\circ C$ で20時間焼成して得られた表面水酸基が消失した焼成物の重量を $Y(g)$ として、下記式により計算する。

【0024】

表面水酸基量(重量%) = $\{(X-Y)/X\} \times 100$

さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(A)としては、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

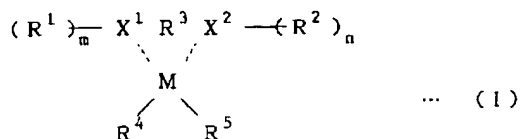
【0025】(B)周期表第8～10族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(B)周期表第8～10族の遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合

物である。

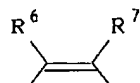
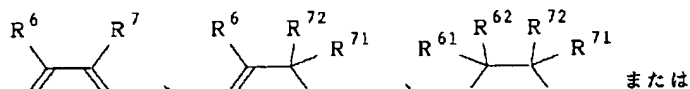
【0026】

【化7】



【0027】式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウム、白金である。X¹ およびX² は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示す。

【0028】R¹ およびR² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。炭化



【0031】を示す。ただし、R⁶、R⁷、R⁶¹、R⁶²、R⁷¹およびR⁷²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または前記R¹ およびR² 同様の炭化水素基を示す。

【0032】前記R¹、R²、R⁶（またはR⁶¹、R⁶²）およびR⁷（またはR⁷¹、R⁷²）は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0033】R⁴ およびR⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0034】炭化水素基として具体的には、前記R¹ およびR² 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基などが挙げられる。これらのアリール基、アラルキル基には前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。

【0035】また、R⁴ およびR⁵ として、-OR⁸、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂ または-P(R¹¹)₂ で表される基も示される。R⁸～R¹¹は、前記R¹ およびR² 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、シクロヘキシル基などの炭素原子数が6～20のシクロアルキル基；ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチ

ルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基などの有機シリル基を示す。なお、上記アリール基、アラルキル基には、前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。そしてR¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成していてもよい。

【0029】mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、X¹ およびX² の価数を満たす数である。R³ は、

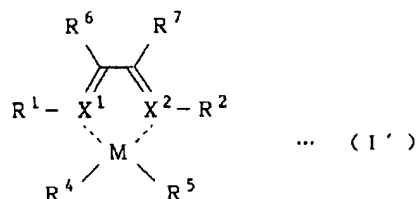
【0030】

【化8】

【0036】前記R⁴ およびR⁵ は、互いに連結して環を形成していてもよい。前記一般式（I）で表される遷移金属化合物としては、下記一般式（I'）で表される化合物が好ましい。

【0037】

【化9】

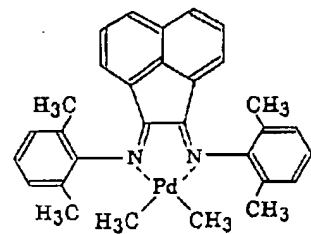
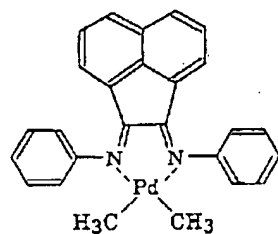
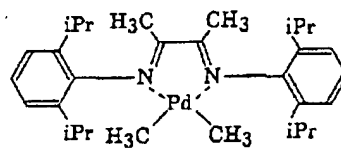
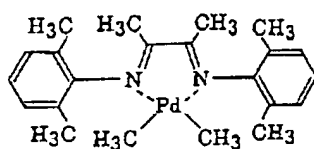
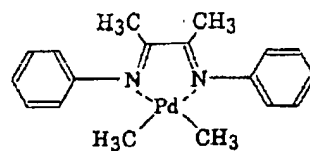
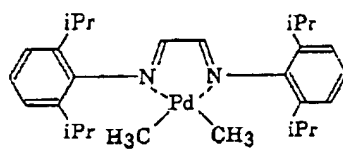
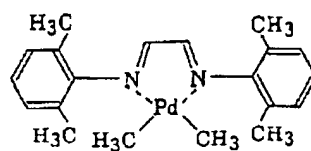
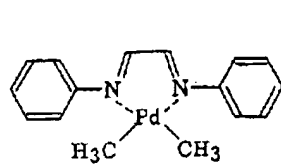


【0038】（式中、M、X¹、X²、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶ およびR⁷ は、前記一般式（I）と同じである。）

このような一般式（I'）で表される遷移金属化合物の具体的なものとしては、次の化合物などが挙げられる。下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

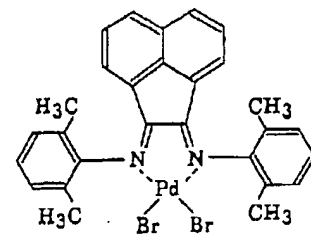
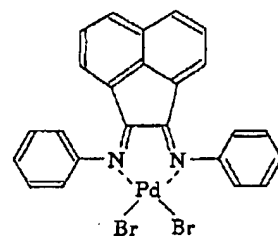
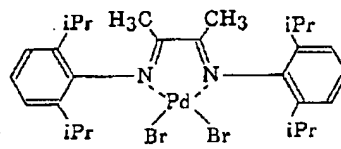
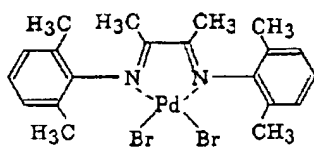
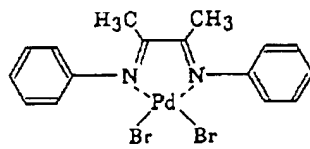
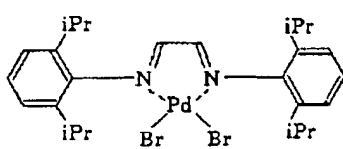
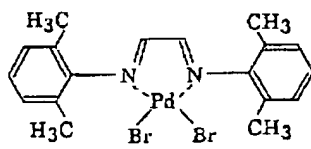
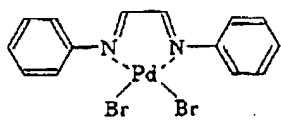
【0039】

【化10】

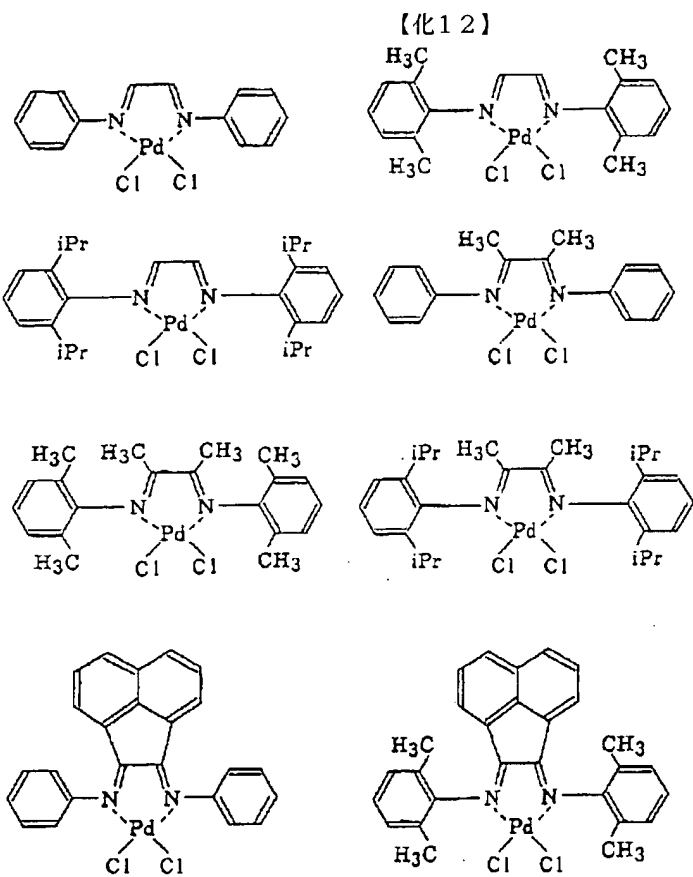


【0040】

【化11】

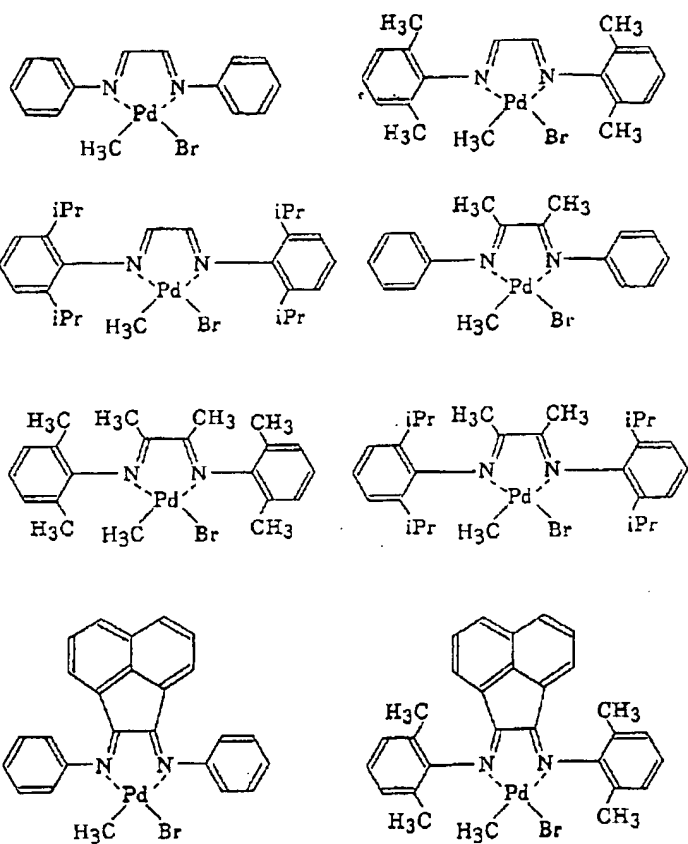


【0041】



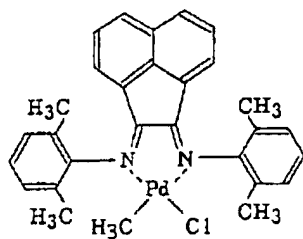
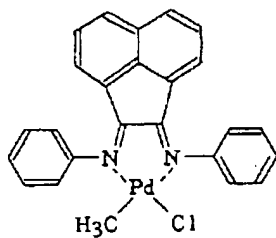
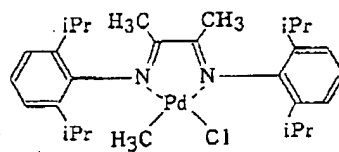
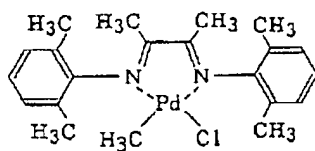
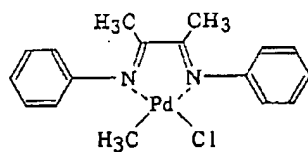
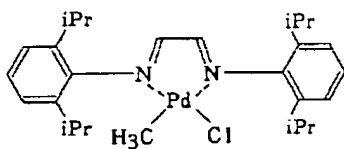
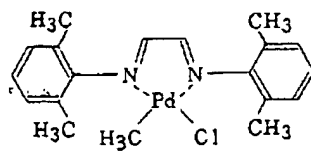
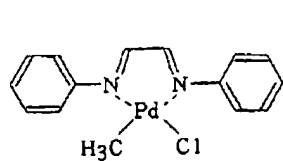
【0042】

【化13】



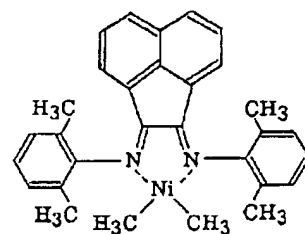
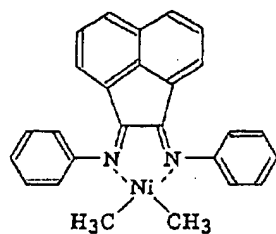
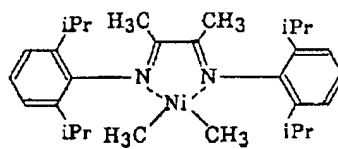
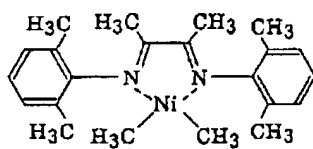
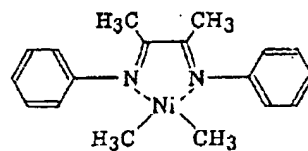
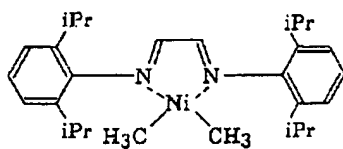
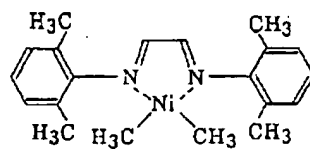
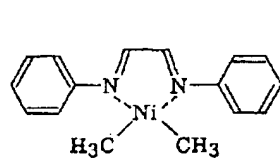
【0043】

【化14】



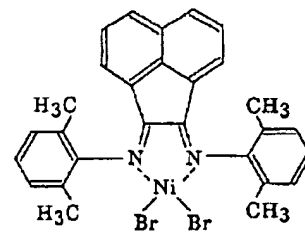
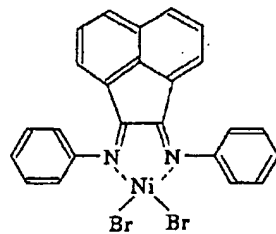
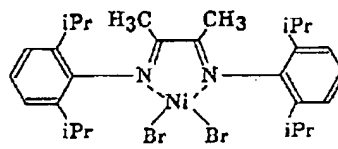
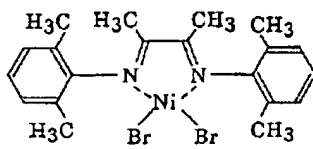
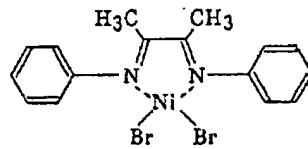
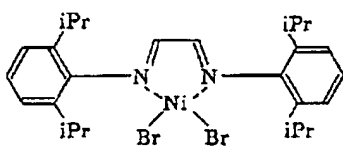
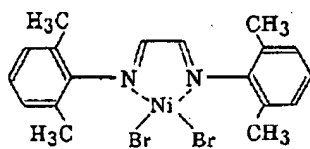
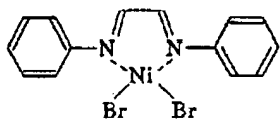
【0044】

【化15】

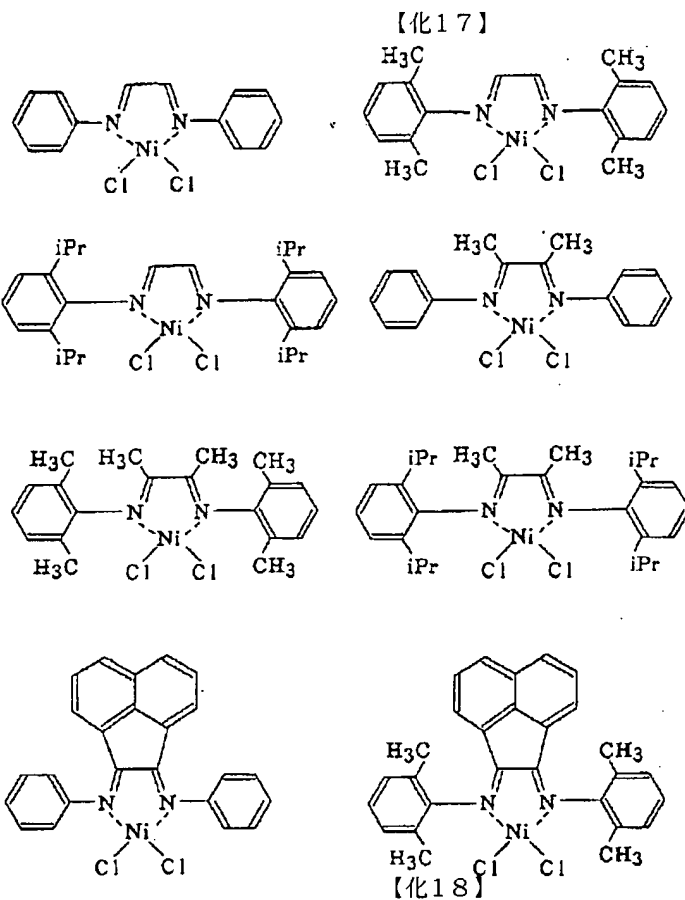


【0045】

【化16】

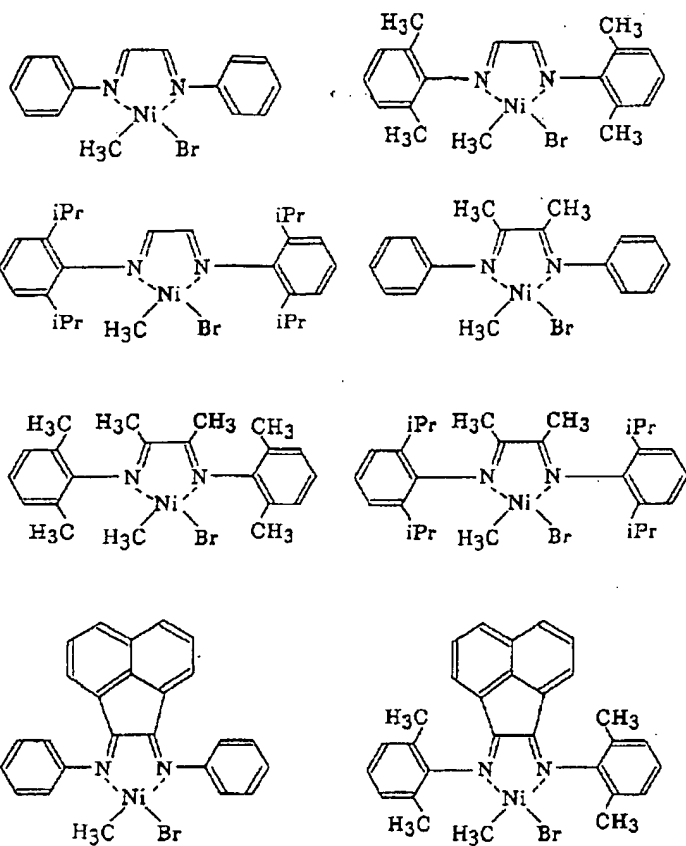


【0046】



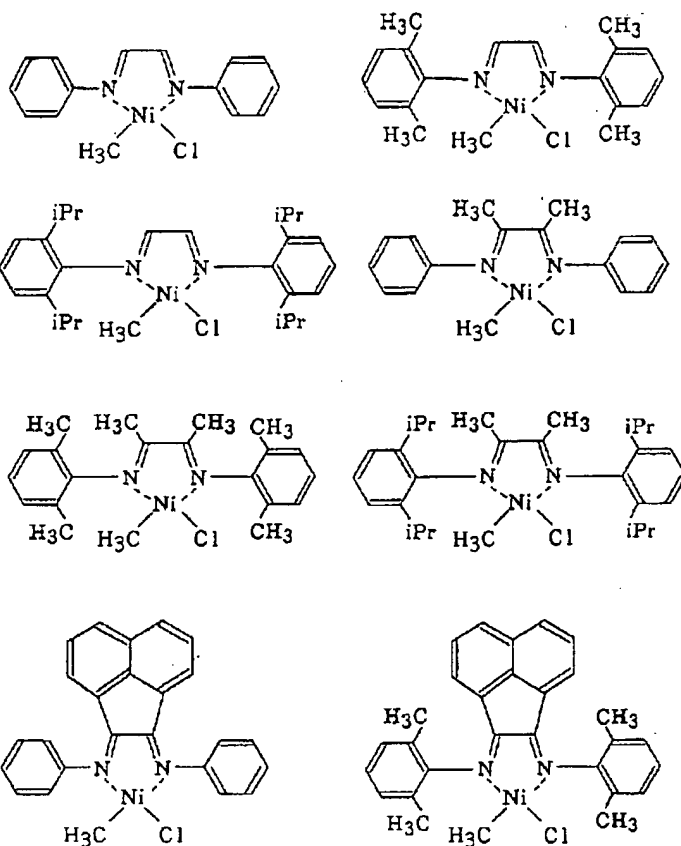
【0047】

【化18】



【0048】

【化19】



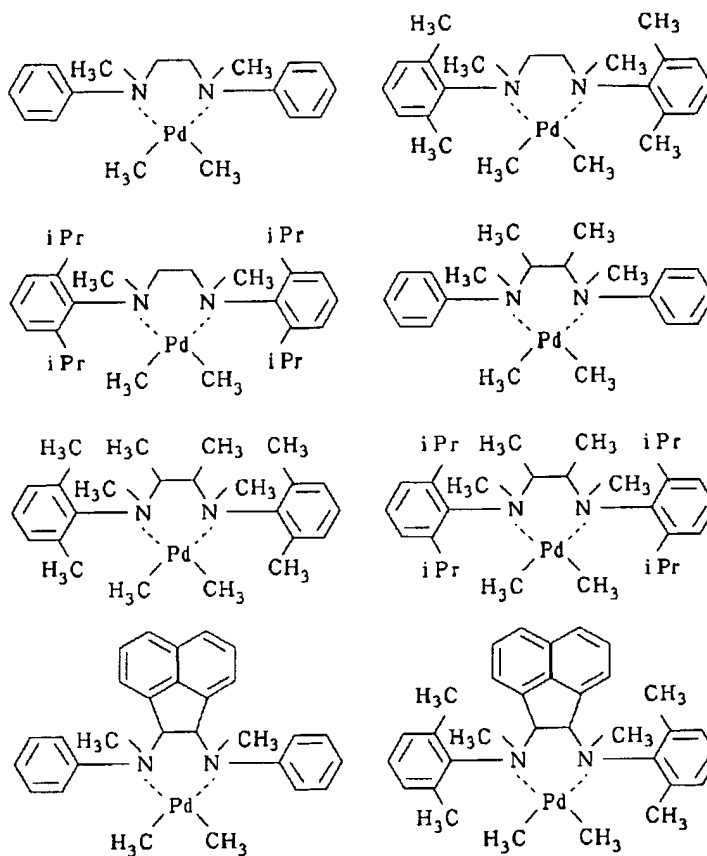
【0049】上記以外にも、前記一般式（I'）で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

【0050】また、前記一般式（I）で表される化合物

としては、上記以外に次の化合物などが挙げられる。下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

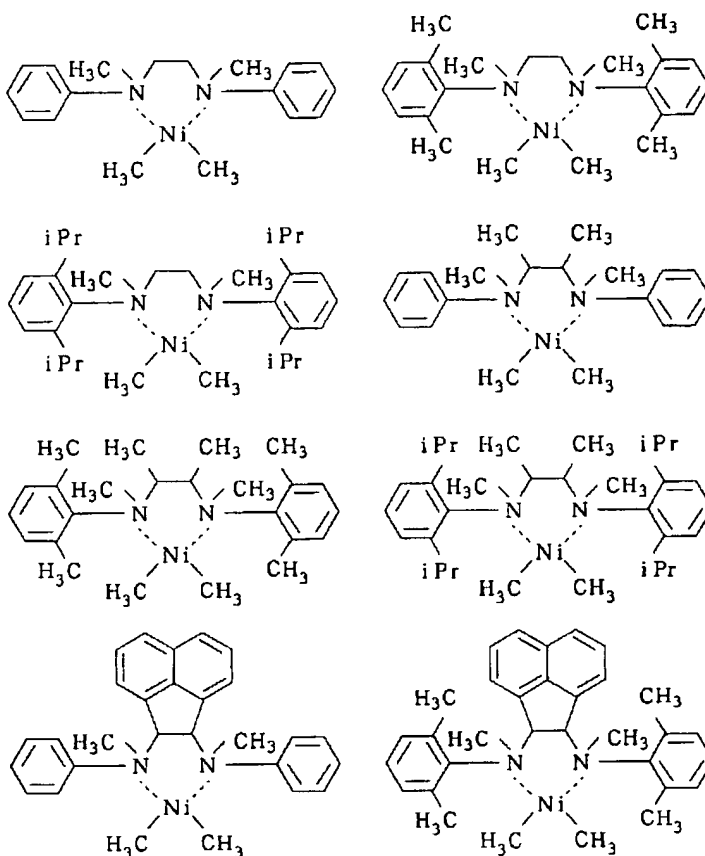
【0051】

【化20】



【0052】

【化21】



【0053】上記以外にも、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

【0054】上記のような遷移金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0055】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸

気を作用させる方法。

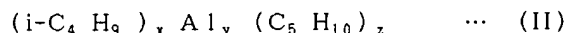
(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0056】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0057】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミ

ニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0058】これらのうち、トリアルキルアルミニウ



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0060】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0061】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

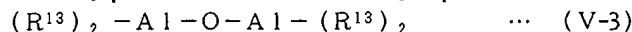
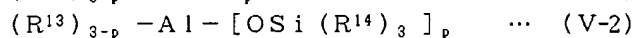
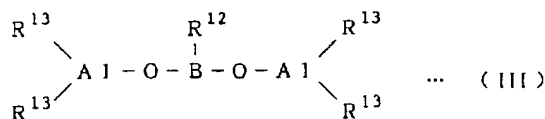
【0062】上記のような(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-2) アルキルボロン酸誘導体

本発明で用いられるアルキルボロン酸誘導体(C-2)としては、下記一般式(III)で表される化合物などが挙げられる。

【0063】

【化22】



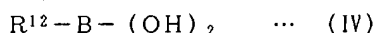
(式中、Yは、水素原子またはハロゲン原子、 R^{14} は、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基、pは $0 \leq p < 3$ であり、 R^{13} は、前記と同じ基を示す。)

ム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0059】

【0064】式中、 R^{12} は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シロキシ基、低級アルキル基置換シロキシ基または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0065】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸誘導体(B-2)は、下記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{12} は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下の不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0066】前記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0067】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(V-1)、(V-2)、(V-3)で表される有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

【0068】

前記一般式(V-1)、(V-2)、(V-3)で表される有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブ

チルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

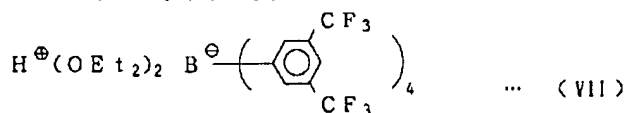
【0069】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0070】上記のような(C-2)アルキルボロン酸誘導体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

(C-3) ルイス酸またはイオン性化合物

本発明で用いられるルイス酸またはイオン性化合物(B-3)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

【0071】具体的には、ルイス酸としては、BR₃ (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

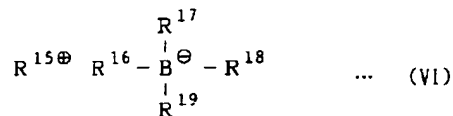


【0081】(式中、Etはエチル基を示す。)
またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキル

【0072】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0073】

【化23】



【0074】式中、R¹⁵としては、H⁺、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0075】R¹⁶~R¹⁹は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0076】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0077】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0078】R¹⁵としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0079】イオン性化合物としては、下記式(VII)で表わされるホウ素化合物が好ましい。

【0080】

【化24】

シモニウム塩、トリアリールホスフェニウム塩などを挙げることできる。

【0082】トリアルキル置換アンモニウム塩として具

体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

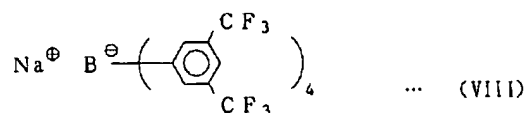
【0083】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0084】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0085】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることできる。

【0086】

【化25】



【0087】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス

(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0088】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウン

デカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0089】上記のような(C-3)ルイス酸またはイオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(D)有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる(D)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0090】

(D-1) 一般式 $R^a_n Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0091】(D-2) 一般式 $M^1 AlR^a_4$

(式中、 M^1 はLi、Na、Kを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0092】(D-3) 一般式 $R^a R^b M^2$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^2 はMg、ZnまたはCdである。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0093】前記(D-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式 $R^a_n Al(OR^b)_3-n$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

②一般式 $R^a_n AlX_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~

4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

③一般式 $R^a_n AlH_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

④一般式 $R^a_n Al(OR^b)_n X_q$

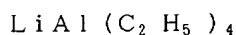
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0094】(D-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、

ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0095】また(D-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0096】前記(D-2)に属する化合物としては、



$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0097】その他にも、有機金属化合物(D)としては、一般式



(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0098】さらにその他にも、有機金属化合物(D)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0099】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0100】本発明で用いる有機金属化合物(D)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にイソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

【0101】このような有機金属化合物(D)はアルキル化剤として作用し、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(B)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基以外の原子または基、たとえば塩素、臭素などのハロゲン原子；メトキシ

基、エトキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などの基である場合に、これらをアルキル基に置換する。このようなアルキル基置換の遷移金属化合物(B)は(C)成分、特に(C-3)成分と反応し、触媒活性の高いイオン性錯体を形成する。

【0102】また、(D)有機金属化合物は、スカベンジャーとしても作用し、水その他の不純物を系内から除去して反応系を清浄に保つので、安定的に触媒の高活性を発現させることができるという効果が得られる。この作用は遷移金属化合物(B)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基の場合にも発現する。このため有機金属化合物(D)を、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(B)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基である遷移金属化合物(B)と併用した場合にも、上記と同様の効果が得られる。

【0103】上記のような(D)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(予備重合触媒)は、前記微粒子担体(A)、遷移金属化合物(B)、(C-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(C-2)アルキルボロン酸誘導体および(C-3)ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)、必要に応じて有機金属化合物(D)の存在下、不活性炭化水素溶媒中にオレフィンを導入し予備重合を行うことにより調製することができる。

【0104】図1に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。予備重合の際に用いられるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。

【0105】また、予備重合の際に用いられるモノマーとして極性モノマーが挙げられ具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビ

ニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体などがあげられる。

【0106】これらの中では、エチレン、あるいはエチレンと重合の際に用いられる α -オレフィンとの組合せが特に好ましい。不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0107】予備重合の際には、上記成分(B)は、該成分(B)中の遷移金属原子に換算して、通常 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル／リットル(溶媒)、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル／リットル(溶媒)の量で用いられ、成分(B)は成分(A)1g当り、遷移金属原子に換算して、通常 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0108】成分(C-1)および成分(C-2)は、成分(C-1)または成分(C-2)中のアルミニウム原子と成分(B)とのモル比〔(C-1)/(B)、または、(C-2)/(B)〕が、通常10～1000、好ましくは20～500となるような量で用いられる。

【0109】成分(C-3)は、成分(C-3)と成分(B)とのモル比〔(C-3)/(B)〕が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。必要に応じて用いられる成分(D)は、成分(D)と成分(B)とのモル比〔(D)/(B)〕が通常0.01～100、好ましくは0.05～50となるような量で用いられる。

【0110】予備重合温度は-20～70℃、好ましくは-10～60℃であり、また予備重合時間は0.5～100時間、好ましくは1～50時間程度である。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(予備重合触媒)は、前記成分(A)～(C)、必要に応じて成分(D)の存在下、不活性炭化水素溶媒中にオレフィンを導入し予備重合を行うことにより調製することができるが、成分(A)、(B)、(C)およびオレフィン、必要に応じて(D)の接触順序は任意に選ばれる。具体的には、例えば下記のようにして調製される。

【0111】(1)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(B)および成分(C)を加え、そこへオレフィンを導入する方法

(2)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(B)および成分(C)を加え、所定の時間反応させた後、上澄液を除去し固体触媒成分を得る。続いて成分(D)を含有する不活性炭化水

素に、上記で得られた固体触媒成分を加え、そこへオレフィンを導入する方法

(3)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(C)を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を不活性炭化水素で再懸濁化する。この系内へ成分(B)を加え、そこへオレフィンを導入する方法

(4)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(C)を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を成分(D)を含有する不活性炭化水素で再懸濁化する。この系内へ成分(B)を加え、そこへオレフィンを導入する方法

(5)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(C)を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を不活性炭化水素で再懸濁化する。この系内へ成分(B)を加え、所定時間反応させた後、上澄液を除去し固体触媒成分を得る。続いて成分(D)を含有する不活性炭化水素に、上記で得られた固体触媒成分を加え、そこへオレフィンを導入する方法。

【0112】(6)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(B)を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を不活性炭化水素で再懸濁化する。この系内へ成分(C)を加え、そこへオレフィンを導入する方法。

【0113】(7)成分(A)を不活性炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に成分(B)を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を不活性炭化水素で再懸濁化する。この系内へ成分(C)を加え、所定時間反応させた後、上澄液を除去し固体触媒成分を得る。続いて成分(D)を含有する不活性炭化水素に、上記で得られた固体触媒成分を加え、そこへオレフィンを導入する方法。

【0114】(8)成分(A)をハロゲン含有珪素化合物、有機アルミニウム化合物などであらかじめ処理しておく上記(1)～(7)の方法。

上記のようにして行われる予備重合で生成するオレフィン(共)重合体は、成分(A)1g当り0.1～100g、好ましくは0.2～50g、より好ましくは0.3～30gの量であることが望ましい。また、予備重合触媒には、成分(A)1g当り成分(B)は遷移金属原子として約 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で担持され、成分(C-1)または(C-2)は、成分(C-1)または(C-2)中のアルミニウム原子(A1)として、成分(B)中の遷移金属原子(M)に対するモル比(A1/M)で、5～500、好ましくは10～300の範囲の量で担持され、成分(C-3)は、成分(B)中の遷移金属原子(M)に対するモル比(C-3/M)で、0.4～8、好ましくは

0.5～5の範囲の量で担持されていることが望ましい。

【0115】予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれでも行うことができ、また減圧、常圧あるいは加圧下のいずれでも行うことができる。予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いてもよいが、このような分子量調節剤を用いた場合においても、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～7dl/gの範囲、好ましくは0.5～5dl/gであるような予備重合体を製造することが望ましい。

【0116】本発明では、オレフィンの重合または共重合は、上記のような予備重合触媒の存在下で、あるいは上記のような予備重合触媒（成分）と前記(D)有機金属化合物の存在下で、気相であるいはスラリー状の液相で行われる。スラリー重合においては、不活性化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0117】スラリー重合において用いられる不活性化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0118】スラリー重合または気相重合法で実施する際には、上記のような予備重合触媒は、重合反応系内における該予備重合触媒中の遷移金属原子の濃度として、通常 10^{-8} ～ 10^{-3} グラム原子/リットル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} グラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

【0119】また重合に際して、微粒子状担体(A)に担持されている成分(C)に加えて、さらに担持されていない成分(C)を用いてもよい。さらに重合に際して成分(D)を用いてもよい。

【0120】本発明において、スラリー重合法を実施する際には、重合温度は、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の範囲であり、気相重合法を実施する際には、重合温度は、通常0～120℃、好ましくは20～100℃の範囲である。

【0121】重合圧力は、通常常圧ないし100kg/cm²、好ましくは2～50kg/cm²の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【0122】さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。なお、本発明では、オレフィン重合触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

【0123】このような本発明のオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2～20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0124】また、前記オレフィン重合用触媒で重合することができるモノマーとして極性モノマーが挙げられ具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体などがあげられる。

【0125】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、オレフィンのスラリー重合法や気相重合法で重合した場合に反応器に重合体の付着がなく、粒子性状に優れ、しかも二種以上のオレフィンの共重合に適用した場合に分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体得られる。

【0126】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0127】

【実施例1】

【予備重合触媒の調製】十分に窒素置換した400mlのフラスコに、250℃で10時間乾燥したシリカ5gを100mlのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷

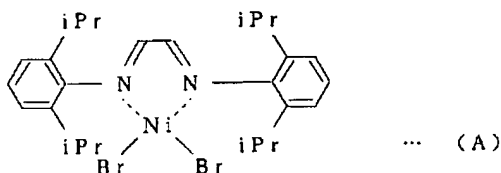
却した。その後、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（A1；1.33モル／リットル）28mlを1時間で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で20時間反応させた。その後60℃まで降温し上澄液をデカンテーション法により除去した。

【0128】このようにして得られた固体成分をトルエンで2回、ヘキサンで2回洗浄した後、0.05ミリモルのトリイソブチルアルミニウムを含有するヘキサン100ミリリットルで再懸濁化した。この系内へ下記式

(A)で表される遷移金属化合物を0.3ミリモル加えた後、エチレンガス（常圧）を連続的に導入しながら10℃で2時間予備重合を行った。予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン100mlで洗浄を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してニッケルを3.5mg、アルミニウムを180mgおよびポリエチレンを1.1g含有する予備重合触媒(a)が得られた。

【0129】

【化26】



【0130】〔重合〕十分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス製オートクレーブに精製ヘキサン1リットルを装入した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、40℃に保持した。次いで、上記で得られた予備重合触媒(a)を、ニッケル原子換算で0.05mg原子を加えた後、エチレンを導入し、全圧を8kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8kg/cm²-Gとなるようにエチレンを連続的に供給し、40℃で1時間重合を行った。

【0131】重合終了後、ポリマースラリーを汙別し、80℃で10時間減圧乾燥した。嵩密度0.40g/c

m³のポリマー127.3gが得られた。

【0132】

【実施例2】十分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス製オートクレーブに精製ヘキサン1リットルを装入した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、40℃に保持した。次いで、実施例1で調製した予備重合触媒(a)を、ニッケル原子換算で0.03mg原子を加えた後、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量2.6モル%）を導入し、全圧を8kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8kg/cm²-Gとなるように上記のエチレンと1-ブテンとの混合ガスを連続的に供給し、40℃で1時間重合を行った。

【0133】重合終了後、ポリマースラリーを汉別し、80℃で10時間減圧乾燥した。嵩密度0.39g/cm³のポリマー101.7gが得られた。

【0134】

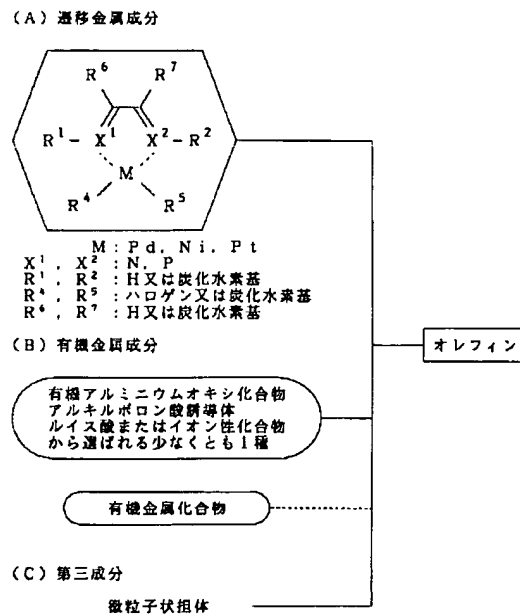
【実施例3】十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、塩化ナトリウム（和光純薬特級）150gを装入し、90℃で1時間減圧乾燥した。その後、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量2.6モル%）の導入により常圧に戻し、系内を40℃とした。次いで、実施例1で調製した予備重合触媒(a)をニッケル原子換算で0.02ミリグラム原子およびトリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、オートクレーブに添加した後、上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧を8kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8kg/cm²-Gとなるように上記のエチレンと1-ブテンとの混合ガスを連続的に供給し、40℃で1時間重合を行った。

【0135】重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き、残ったポリマーをメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。その結果、嵩密度が0.37g/cm³のポリマー56.8gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 林 哲 雄
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内